

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2002151024  
PUBLICATION DATE : 24-05-02

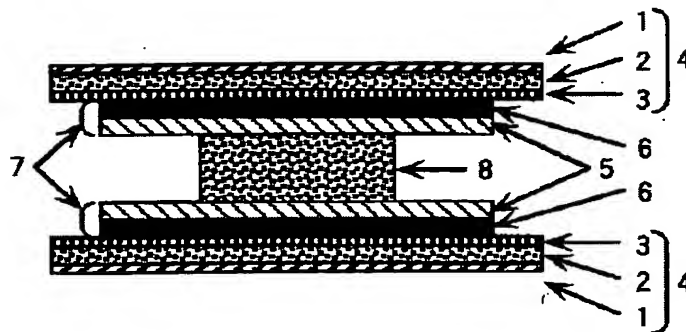
APPLICATION DATE : 15-11-00  
APPLICATION NUMBER : 2000348224

APPLICANT : ASAHI KASEI CORP;

INVENTOR : YAMASHITA MASAYA;

INT.CL. : H01M 2/08 H01M 2/02 H01M 2/06 //  
H01M 10/40

TITLE : FLAT TYPE BATTERY



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a flat type battery superior in the reliability wherein a sealing part between a reed terminal and a sheath body is not peeled off and there is no liquid leakage.

SOLUTION: In the flat type battery, a sealant consisting of an ethylene-vinyl alcohol resin is installed at a face to directly contact with a peripheral part of the metallic reed terminal at the sealing part between at least the sheath body and the reed terminal, and a heat-seal is made.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

**THIS PAGE BLANK (USPT**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-151024  
(P2002-151024A)

(43) 公開日 平成14年5月24日 (2002.5.24)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M	2/08	H 0 1 M	2/08 K 5 H 0 1 1
	2/02		2/02 K 5 H 0 2 9
	2/06		2/06 K
// H 0 1 M	10/40	10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2000-348224(P2000-348224)  
(22) 出願日 平成12年11月15日 (2000. 11. 15)

(71) 出願人 000000033  
旭化成株式会社  
大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号  
(72) 発明者 杉山 潤  
神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号  
旭化成工業株式会社内  
(72) 発明者 山下 昌哉  
神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号  
旭化成工業株式会社内

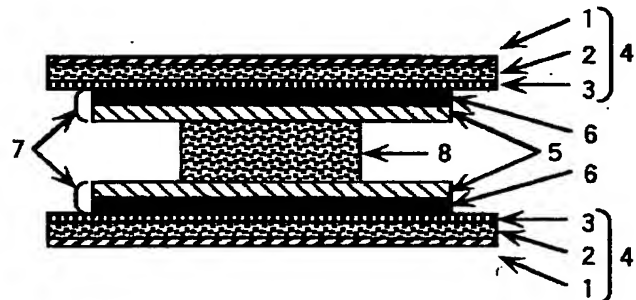
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 扁平型電池

(57) 【要約】

【課題】 リード端子と外装体とのシール部が剥がれることなく、液漏れのない信頼性に優れた扁平型電池を提供する。

【解決手段】 扁平型電池において、少なくとも外装体と、リード端子とのシール部において、金属製リード端子周縁部に直接接する面に、エチレンビニルアルコール樹脂からなるシール材を設け、熱シールする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 外装体、外装体内部に封入されるイオン移動媒体、正極活物質層を含む正極、負極活物質層を含む負極を包含し、正極、負極は、正極活物質層及び負極活物質層がイオン移動媒体層を介して互いに対向するように積層配置された電極積層体を構成して、外装体内部にイオン移動媒体と共に収容されている電池において、外装体は、少なくとも金属箔と熱融着性樹脂層とからなる積層フィルムであって、電極積層体が包み覆い密封されるように外装体周辺部がシールされ、正極と負極に接続された金属製リード端子が各々外装体外部に取り出され、且つリード端子をもシールされた構造であり、リード端子シール部分において、少なくともリード端子の周縁部と直接接する面には、エチレンビニルアルコール樹脂からなるシール材が配設され、外装体の熱融着性樹脂層と共に、熱シールされていることを特徴とする扁平型電池。

【請求項2】 シール材が、エチレンビニルアルコール系樹脂層と、酸変性オレフィン系樹脂層との積層構成からなり、リード端子に直接接する側にエチレンビニルアルコール系樹脂層が、外装体の内側の熱融着性樹脂層に接する側に酸変性オレフィン系樹脂層が配置され、熱シールされていることを特徴とする請求項1記載の扁平型電池。

【請求項3】 外装体、外装体内部に封入されるイオン移動媒体、正極活物質層を含む正極、負極活物質層を含む負極を包含し、正極、負極は、正極活物質層及び負極活物質層がイオン移動媒体層を介して互いに対向するように積層配置された電極積層体を構成して、外装体内部にイオン移動媒体と共に収容されている電池において、外装体は、少なくとも金属箔と熱融着性樹脂層とからなる積層フィルムであって、電極積層体が包み覆い密封されるように外装体周辺部がシールされ、正極と負極に接続された金属製リード端子が各々外装体外部に取り出され、且つリード端子をもシールされた構造であり、リード端子シール部分において、少なくともリード端子の周縁部と直接接する面には、酸変性オレフィン系樹脂10～99重量%と、エチレン・（メタ）アクリル酸共重合体の金属イオン架橋物1～90重量%との混合物からなるシール材が配設され、外装体の熱融着性樹脂層と共に、熱シールされていることを特徴とする扁平型電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子機器の電源等に使用される電池に関するものであり、より詳細には正極、負極、イオン移動媒体などが、金属箔と樹脂フィルムを積層した積層フィルム材よりなる外装体内部に封入され、正極と負極のリード端子を各々外部に取り出す構造を有する扁平型電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年の電子機器の小型化、軽量化、薄型化の進歩は目覚ましいものがあり、携帯電話、パソコン、電子手帳、電子スチルカメラ、などの電源となる電池についても、より軽量化、薄肉化のニーズが高まってきた。これらの要求に対し、従来の電池は、鉄などの金属板をプレス加工して作る円筒型、角型、ボタン型の容器内に発電要素を密閉したものであり、軽量、薄型の電池をつくるには適していない。このため、金属缶の代わりに、アルミ箔などの金属箔と樹脂フィルムとの積層フィルムを外装体として用いた扁平型電池の開発が進められている。

【0003】この扁平型電池は、シール方法が従来の電池のかしめ、レーザー溶接、あるいはハメチックシールではなく、高分子材料を用いた熱シールを行うので電池の密閉化が容易であり、シール部の厚みを薄くすることも可能になるという特徴を有する。またこの様な外装体に高分子積層フィルムを用いた扁平型電池は、正極および負極の集電体に接続された金属製リード端子を、それぞれ袋状外装体の外に取り出す構造を有しており、外装体フィルムの内側に存在する熱可塑性樹脂層に該リード端子を挟みこんだ状態で熱シールされる。

【0004】この構造の扁平型電池は、外装体がフレキシブルであるため電池としてもフレキシブルであるが、このようなフレキシブルな扁平型電池は、機器への搭載を繰り返して行なったり、あるいは高温と室温の状態を繰り返す内に、性能が著しく低下することがあった。このような性能低下の原因を詳細に調べると、リード端子と外装体熱シール部の剥がれによる電解液のもれ、あるいは外部からの水の進入が生じており、この剥がれを防止するため、例えば特開昭62-61268号公報には、リード端子にポリエチレンを予め熱シールしたものをを用いることにより外装体のポリエチレンとの熱シール性を高めることが開示されている。しかしながら、ポリエチレンとリード端子との接着性そのものは工夫されていないことと、ポリエチレンの融点が低いことによる高温保存下での密着安定性に欠けるなどの問題があった。

【0005】また、特開2000-21368号公報では、リード端子との接着層を形成する酸変性ポリエチレン層と、その外側に電解液バリア層としてのエチレンビニルアルコール樹脂層を設けることが開示されている。この場合酸変性ポリエチレンを接着層として用いることによって、リード端子との接着性はポリエチレンより改善されるものの、酸変性ポリエチレンの軟化点が相変わらず低いことによって、高温保存下での接着安定性に欠けるという問題は解決されていない。むしろこの発明では、酸変性ポリエチレンより更に融点・軟化点が低いポリエチレンを、シール部の一部に挟み込んで熱シールすることによって、さらに低い温度からシール部を開口させるという発明であるために、本発明とは目的が異なり全く逆の技術思想に基づくものであると言える。

【0006】また、特開平9-265974号公報には、リード端子との接着層を形成する酸変性低密度ポリエチレン層と、その外側に外装体の熱シール温度で溶融しない絶縁層としてのエチレンビニルアルコール樹脂層を設けることが開示されている。しかし、熱融着性樹脂層が酸変性低密度ポリエチレンであり、熱シール温度に制約が発生することもある、高温雰囲気下での密着安定性については解決されていない。

【0007】同様に、特開昭60-65442号公報には、リード端子のシール部分の密閉性向上を目的として、リード端子のシール部に予めアイオノマー樹脂を被覆しておき、該被覆したアイオノマー樹脂と、外装体積層フィルムのアイオノマー樹脂フィルムとを熱シールしてリード端子シール部分の密閉性を高めることが開示されている。ところがアイオノマー樹脂は、初期の接着強さは認められるものの、アイオノマーの低融点に起因する高温雰囲気下での接着安定性に問題があった。

【0008】また特開昭60-49568号公報では、外装体積層フィルムの熱融着樹脂層にアイオノマーを使用してリード端子を熱シールしているが、さらにその外側をエポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂で全面被覆することが開示されている。この場合、60℃雰囲気下での密閉安定性は改善されるが、電池の重量、体積ともに増加するので単位重量、単位体積当たりのエネルギー容量が低下してしまうという欠点があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来の問題点を解決するようになされたもので、リード端子と外装体シール部の剥がれが生じることなく、特に高温保存下での密閉安定性に優れた電池を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、扁平型電池のリード端子と、外装体シール部の剥がれを生じない扁平型電池を開発すべく、リード端子とのシール部の剥がれが如何にして起こるのか詳細に調べたところ、扁平型電池がフレキシブルであるため、取り扱い時のシール部の負荷による剥がれと、さらには高温保存状態における熱シール部の接着力低下が大きく関係していることが解った。この知見を踏まえリード端子と外装体シール部の接着をより強固にして、且つ高温環境下に耐える耐熱性のあるシール材を用いることで課題が解決することを見出し、本発明に到達するに至った。

【0011】すなわち、第1の発明は、外装体、外装体内部に封入されるイオン移動媒体、正極活物質層を含む正極、負極活物質層を含む負極を包含し、正極、負極は、正極活物質層及び負極活物質層がイオン移動媒体層を介して互に対向するように積層配置された電極積層体を構成して、外装体内部にイオン移動媒体と共に収容されている電池において、外装体は、少なくとも金属箔

と熱融着性樹脂層とからなる積層フィルムであって、電極積層体が包み覆い密閉されるように外装体周辺部がシールされ、正極と負極に接続された金属製リード端子が各々外装体外部に取り出され、且つリード端子をもシールされた構造であり、リード端子シール部分において、少なくともリード端子の周縁部と直接接する面には、エチレンビニルアルコール樹脂からなるシール材が配設され、外装体の熱融着性樹脂層と共に、熱シールされていることを特徴とする扁平型電池である。

【0012】第2の発明は、シール材が、エチレンビニルアルコール系樹脂層と、酸変性オレフィン系樹脂層との積層構成からなり、リード端子に直接接する側にエチレンビニルアルコール樹脂層が、外装体の内側の熱融着性樹脂層に接する側に、酸変性オレフィン系樹脂層が配置され、熱シールされていることを特徴とする扁平型電池である。さらに、第3の発明は、外装体、外装体内部に封入されるイオン移動媒体、正極活物質層を含む正極、負極活物質層を含む負極を包含し、正極、負極は、正極活物質層及び負極活物質層がイオン移動媒体層を介して互に対向するように積層配置された電極積層体を構成して、外装体内部にイオン移動媒体と共に収容されている電池であって、外装体は、少なくとも金属箔と熱融着性樹脂層とからなる積層フィルムであって、電極積層体が包み覆い密閉されるように外装体周辺部がシールされ、正極と負極に接続された金属製リード端子が各々外装体外部に取り出され、且つリード端子をもシールされた構造であり、リード端子シール部分において、少なくともリード端子の周縁部と直接接する面には、酸変性オレフィン系樹脂10～99重量%と、エチレン・（メタ）アクリル酸共重合体の金属イオン架橋物1～90重量%との混合物からなるシール材が配設され、外装体の熱融着性樹脂層と共に、熱シールされていることを特徴とする扁平型電池である。

【0013】以下、本発明の詳細を説明する。正極、負極は、集電体と呼ばれる金属箔やエキスパンテッドメタルなどの金属基材上に活物質層が形成された構造を有する。リード端子を構成する材料としては、電極集電体の一部をそのまま延長して引き出すか、または別に用意したリード端子を正極集電体と負極集電体それぞれに接続する方法がとられる。リード端子と正極集電体、負極集電体の接続方法については、特に限定されないが、この集電体の金属基材とリード端子の導体とをスポット溶接や、超音波溶接などで接続する方法が好ましく利用できる。

【0014】このリード端子導体の材質には、正極接続用には、高い電位がかかるため、高電位で溶解しない材質のものが望ましい。そのためにアルミニウム、またはチタン、あるいはこれらの金属の合金が好ましく利用できる。負極接続用には、過充電でリチウムが析出したリ、過放電では電位が高くなり溶解が懸念されることか

ら、リチウムが析出した場合でも形状が変化しにくい、すなわちリチウムと合金しにくく、比較的高電位溶解しにくい材質のものが好ましい。以上の観点から、導体の材質には銅、またはニッケル、あるいはこれらの金属の合金が好ましく利用できる。

【0015】本発明に使用されるエチレンビニルアルコール樹脂は、通常エチレン-酢酸ビニル共重合体をケン化して作られる。ケン化度は耐電解液特性の点で高いもの程好ましい。また耐熱性の点では、エチレン共重合比率（モル％）は低い方が好ましいが、フィルム成形加工性が低下してくるので限界がある。エチレン共重合比率としては、通常20～50モル％の範囲のものが使用される。リード端子と外装体積層フィルムとのシール部に、シール材を設置する方法としては、リード端子のシール部にあらかじめエチレンビニルアルコール樹脂を被覆しておくか、またはリード端子と外装体を熱シールする際に、エチレンビニルアルコール樹脂フィルムをリード端子シール部周縁部に設け熱シールする方法等が考えられるが本発明はどの方法でも構わない。また何れの場合も熱シールによって、リード端子とシール材であるエチレンビニルアルコール樹脂との間の接着は充分な接着力を得ることができるが、外装体の熱融着性樹脂層とエチレンビニルアルコール樹脂からなるシール材との接着性を発現するために、エチレンビニルアルコール系樹脂と、電池の外装体となる積層フィルム熱融着性樹脂層との間の接着を補足する手段をとられる場合がある。熱融着性樹脂層としては、耐電解液性、耐熱性などの観点からポリプロピレン、あるいは酸変性ポリプロピレンなどが適しているが、耐熱性をあまり必要としない場合はポリエチレン、あるいは変性ポリエチレンなどでも良い。例えば、熱融着性樹脂層がポリプロピレンの場合は、シール材と熱融着性樹脂層の間に酸変性ポリプロピレン層を、熱融着性樹脂層がポリエチレンの場合は、シール材と熱融着性樹脂層の間に酸変性ポリエチレンの層を設けることにより、シール材と熱融着性樹脂層の間の接着性を確保することができる。また熱融着性樹脂層として酸変性ポリプロピレン、あるいは酸変性ポリエチレンを使用した場合は、シール材のエチレンビニルアルコール樹脂と直接接着することが可能である。

【0016】この様に、積層フィルム熱融着性樹脂層の材質によってはシール材をエチレンビニルアルコール単層フィルムでなく、少なくとも酸変性オレフィンとの2層構成としても構わない。この場合は、エチレンビニルアルコール樹脂の面がリード端子側に、酸変性オレフィンの面が積層フィルム側に配置されることが必要である。なおシール材として用いられる積層フィルムの積層方法は、それぞれのフィルムをラミネートする方法と、共押し出し成形による方法のどちらでも構わない。

【0017】さらに、本発明に使用される酸変性オレフィン系樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、

ポリブテン-1、あるいはエチレン・プロピレン共重合体などを構成する、単量体もしくは重合体100重量部に対して、0.01～10重量部のアクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸などの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はそのエステルによりグラフト重合したものの中から選択でき、なかでもマレイン酸、無水マレイン酸変性ポリプロピレンが耐熱性の点で好ましく利用される。

【0018】また、本発明に使用されるエチレン・（メタ）アクリル酸共重合体の金属イオン架橋物としては、エチレン・（メタ）アクリル酸共重合体を、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 等の金属イオンにより部分的に中和したものでり、通称アイオノマー樹脂とも呼ばれているものである。シール材として用いられるオレフィン系組成物を構成する酸変性オレフィン系樹脂とアイオノマー樹脂との混合比は、酸変性オレフィン系樹脂10～99重量％、アイオノマー樹脂1～90重量％の範囲から選ばれる。酸変性オレフィン系樹脂が10重量％未満では耐熱性の改善効果が少なく、アイオノマー樹脂が1重量％未満では金属製リード端子との接着性が劣るためである。

【0019】リード端子と外装体積層フィルムとのシール部に、シール材を設置する方法としては、リード端子のシール部にあらかじめオレフィン系組成物を被覆しておくか、またはリード端子を挟み外装体を熱シールする際に、シール材をリード端子シール部周縁部に設け熱シールする方法、あるいは外装体積層フィルムの最内層となる熱融着性樹脂層にオレフィン系組成物からなるフィルムを使用してリード端子を挟み直接熱シールする等の方法が考えられるが、本発明はそれらのどの方法も利用できる。また何れの場合も熱シールによって、リード端子とシール材との間の接着は充分な接着力を得ることができるが、外装体積層フィルムの熱融着性樹脂層とシール材との接着性を発現するためには、オレフィン系組成物中の酸変性オレフィン系樹脂の成分によって、それぞれ外装体積層フィルムの熱融着性樹脂層の材料を最適化することで解決できる。

【0020】例えば、オレフィン系組成物中の酸変性オレフィン系樹脂が酸変性ポリエチレンの場合は、外装体積層フィルムの熱融着性樹脂層にポリエチレン系の材料を、酸変性ポリプロピレンの場合は、ポリプロピレン系を選択することでシール材と外装体積層フィルムの熱融着性樹脂層との接着性をより確保することができる。本発明のリード端子シール部におけるシール方法としては、ヒートシール、インパルスシールなどの直接加熱、スピンウエルドなどの摩擦熱、レーザー、赤外線、ホットジェットなどの外部加熱、高周波シール、超音波シールなどの内部加熱などが利用でき加熱、圧着などにより熱シールされる。この場合の加熱温度は160～210℃、圧着時の圧力は $0.5 \times 10^5 \sim 5 \times 10^5 \text{ Pa}$ の範囲が好ましい。加熱温度、圧力がこの範囲より低ければ

シール材と金属製リード端子との間の接着性が劣り、また加熱温度、圧力がこの範囲より高いとシール材の熔融変形が大きすぎてリード端子と外装体積層フィルム中の金属箔との接触による短絡の問題が起こりやすい。

【0021】外装体は、アルミ箔、銅箔などの金属箔の両側を樹脂フィルムと積層して用いるものが好ましく、少なくとも最内層の熱融着性樹脂層には前記の様なポリエチレン、ポリプロピレンあるいは、それらの変性物に代表される耐電解液性のあるオレフィン系樹脂が用いられる。本発明の外装体を形成する積層フィルムの積層構成の具体例として、外装体の外層にあたる積層材料は、2軸延伸ポリエステル、ナイロンなどの厚さ12〜50 $\mu\text{m}$ 程度のものが使用できるが、これに特に限定されるものではない。金属箔は、アルミニウム、銅などの箔で通常7 $\mu\text{m}$ 以上、好ましくは20〜120 $\mu\text{m}$ のものが使用される。外装体内層にあたる積層フィルム熱融着性樹脂層は、前記のごとく耐電解液性があり、且つそれ自身熱シールが可能なもので、オレフィン系樹脂が適しており、エチレン、プロピレン、ブテン-1単量体の単独重合体、あるいはそれら単量体とその酸変性物の中から選ばれた単量体2種以上の共重合体、あるいはエチレン、プロピレン、またはブテン-1の単量体と、アクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、などの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸、またはそのエステルとの共重合体、あるいはこの共重合物を亜鉛、ナトリウム、カルシウム、マグネシウムなどの金属イオンで架橋した架橋物などが使用される。なかでも耐熱性の点でポリプロピレン、ポリブテン-1あるいは酸変性ポリプロピレンなどが好ましく使用されるが、これに特に限定されるものではない。また、これに熱融着性樹脂層と金属箔層の間に、シール温度では熔融しない耐熱性樹脂からなるフィルムをさらに加え、リード端子と外装体の金属箔との短絡防止を目的とした積層フィルムも使用できる。この場合の耐熱性樹脂は、2軸延伸ポリエステルが好ましい。

【0022】外装体となる積層フィルムの積層方法は、通常熱ラミネート、あるいはドライラミネートなどによる方法がとられるがこれに限定されるものではない。これら何れの場合も金属箔と内側樹脂フィルム間の接着剤は、特に耐電解液適性に優れたものを選択することが必要である。本発明において、外装体に収納される電極積層層は非水系電池であり非水有機溶媒、または無溶媒の電池である。

【0023】電極積層層としては、一次電池および二次電池として種々の電極材料により電池を構成することができる。例えばリチウムイオン二次電池に用いる電極材料として、正極材料にはコバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウムなどを、負極材料にはグラファイト、コークスなどの炭素材料、リチウム金属、リチウムと合金や金属間化合物を形成可能な材料を

用いることができる。通常はこれら電極材料を粉末状にしてバインダーとともに塗工した形態や、焼結、圧延、蒸着、スパッタリングなどの方法で作成した連続体形態が利用できる。

【0024】また、電極間のイオン移動媒体としては、以下に記載の材料を用いることができる。各種の織布、不織布、紙、発泡体シート、またはポリエチレン、ポリプロピレン、あるいはそれらの組み合わせなどのポリオレフィン系微多孔質膜に代表される多孔性樹脂フィルム等に非水溶媒系電解液を含浸させた材料を用いることが可能である。または、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、窒化チタン、窒化アルミニウム、炭化ケイ素、ジルコン、ゼオライトなどに代表される無機物粒子、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、アラミド、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアセタール樹脂などに代表される有機物粒子などから構成される3次元網目空隙構造を有した絶縁性物質粒子集合体からなる多孔性の層や、それら多孔性の層が少なくとも1つの電極活物質層表面に直接形成されているものに非水溶媒系電解液を含浸させた材料を用いることが可能である。または、非水溶媒系電解液をポリマー材料に均一または不均一に含浸、膨潤させた材料、例えばポリアクリロニトリル、ポリエチレンオキサイド、ポリメタクリル酸メチル、ポリ(スチレン-アクリロニトリル)、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリ(塩化ビニル-フッ化ビニリデン)、ポリフッ化ビニリデン、ポリ(フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン)などのポリフッ化ビニリデン系共重合体、アクリロニトリル-ブタジエンゴムなどに代表される分子量が大きいポリマーを非水溶媒系電解液で可塑化したもの等を用いることが可能である。または、イオン配位性のポリマー及び、またはセラミック材料に移動可能なイオンを含有させた材料、例えばポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイドなどのポリエーテルや、ポリエステル、ポリイミン、ポリスルフィド、ポリエーテル架橋体、ポリエーテル誘導体などに代表されるドナー型の極性基を有する高分子と電解質塩との複合材料や、 $\text{Li}_{3+x}\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_4$  ( $\text{A}=\text{P}, \text{V}, \text{As}, \text{B}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$ ),  $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M}=\text{Zr}, \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Hf}$ ),  $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M}=\text{Al}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$ ),  $\text{LiI}, \text{LiI} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4 \cdot \text{Li}_2\text{S} \cdot \text{SiS}_2$ 系ガラス、 $\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{SiS}_2$ 系ガラス、 $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ で表されるオキシ窒化燐リチウムなどに代表される無機材料、あるいはそれらの複合体などを用いることが可能である。

【0025】電極積層層の構成として正極/イオン移動媒体/負極からなる要素構造や、この要素構造を直列または並列積層した構造が利用できる。さらに電極から電流の取り出しを行うためのリード端子を電極に接続して電池構造を形成する。電極積層層の形状として、平板電



極の単純積層状や、帯状電極の捲回積層状などが利用できる。このように本発明の電池構成要素、構造、形態は種々のものから用途、目的により選択することができる。これら電極積層体の構造に応じて外装体の構造を設計することができ、外装体内部に電極積層体を配置して、外装体の内外でリード端子それぞれがシールされた構造を形成して電池とすることができる。

#### 【0026】

【発明の実施の形態】図を用いて、本発明の実施形態の例を説明する。図1において、実施例2の電池の形態の一例を示す。外装体積層フィルム(X)4は、外層である延伸ナイロンフィルム1と、バリアー層であるアルミニウム箔2と、熱融着性樹脂層であるポリプロピレンフィルム3との3層からなる。外装体積層フィルム(X)4は、ポリプロピレンフィルム3を内側にして、袋状になっており、電極積層体(図示せず)を収容している。リード端子8と、外装体積層フィルム(X)4との間に、酸変性ポリプロピレンフィルム6と、エチレンビニルアルコール樹脂フィルム5とからなるシール材(A)7が配置される。リード端子8は、ポリプロピレンフィルム3とは直接に接さず、エチレンビニルアルコール樹脂フィルム5を挟んだ状態で熱シールされる。このことによって、リード端子部分の接着力が強化され、液漏れ防止などに効力を発揮する。シール材(A)7は、少なくともシール面において、リード端子8を完全に覆うことで、接着力を発揮するもので、図1に示すように、リード端子8よりも幅広く配置することで十分な効力を発揮する。

【0027】また、図2において、実施例3の電池の形態の一例を示す。外装体積層フィルム(X)4と、リード端子8は、図1と同じである。その間に、シール材(B)9が配置される。リード端子8は、ポリプロピレンフィルム3とは直接に接さず、シール材(B)9を挟んだ状態で熱シールされる。このことによって、リード端子部分の接着力が強化され、液漏れ防止などに効力を発揮する。シール材(B)9は、少なくともシール面において、リード端子8を完全に覆うことで、接着力を発揮するもので、図2に示すように、リード端子8よりも幅広く配置することで十分な効力を発揮する。

【0028】〈電極積層体の作成〉電極とそれを用いた電極積層体の作成方法について説明をする。

〔正極〕 活物質としてコバルト酸リチウム $\text{LiCoO}_2$ を100重量部、導電剤としてリン片状グラファイトとアセチレンブラックをそれぞれ2.5重量部、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン(PVdF)3.5重量部をN-メチルピロリドン(NMP)中に分散させてスラリーを調製した。このスラリーを正極集電体としての厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面にダイコーターで塗工し、 $130^\circ\text{C}$ で3分間乾燥後、ロールプレス機で圧縮成形した。このとき、正極の活物質目付量は $250$

$\text{g}/\text{m}^2$ 、活物質かさ密度は $3.00\text{g}/\text{cm}^3$ になるようにして、両面正極シートを作成した。また同様にして、アルミニウム箔の片面のみにダイコーターで塗工した片面正極シートも作成した。

【0029】〔負極〕 活物質としてグラファイト化したメソフェーズピッチカーボンファーバー(MCF)90重量部とリン片状グラファイト10重量部、バインダーとしてカルボキシメチルセルロースのアンモニウム塩1.4重量部とスチレン-ブタジエン共重合体ラテックス1.8重量部を精製水中に分散させてスラリーを調製した。このスラリーを負極集電体としての厚さ $12\mu\text{m}$ 銅箔の両面にダイコーターで塗工し、 $120^\circ\text{C}$ で3分間乾燥後、ロールプレス機で圧縮成形する。このとき、負極の活物質目付量は $106\text{g}/\text{m}^2$ 、活物質かさ密度は $1.35\text{g}/\text{cm}^3$ になるようにして、両面負極シートを作成した。

【0030】〔電極積層体〕(1)得られた両面・片面両方の正極シートから、幅 $100\text{mm}$ 、長さ $100\text{mm}$ の極板(長さ方向の内 $10\text{mm}$ は活物質層の未塗工部)を切り出し、両面負極シートから、幅 $102\text{mm}$ 、長さ $102\text{mm}$ の極板(長さ方向の内 $10\text{mm}$ は活物質層の未塗工部)を切り出した。幅 $110\text{mm}$ 、長さ $190\text{mm}$ のポリエチレン微多孔膜セパレータを、長さ方向の中央部で折り曲げ、長さ方向の2辺を $2\text{mm}$ 幅でヒートシーラー( $180^\circ\text{C}$ )にて熱シールし、幅 $110\text{mm}$ 、長さ $95\text{mm}$ の長形状で幅方向が1辺だけ開いているセパレータの袋を作成した。

【0031】この袋状セパレータの中に、活物質の未塗工部が外に出るように上記負極板を挿入し、正極活物質層と負極活物質層がセパレータを介して対向するように、かつ負極活物質層から正極活物質層がはみ出さないように重ねる。この時、最上層と最下層が片面正極(アルミニウム箔が外側)になるようにして、間に両面負極6枚と両面正極5枚を交互に重ね、電極積層体を作成した。さらに、この電極積層体の負極活物質層未塗工部の集電体をまとめて、銅箔短冊(幅 $5\text{mm}$ 、長さ $30\text{mm}$ 、厚さ $100\mu\text{m}$ )のリード端子と一緒に超音波溶接し、同様に正極活物質層未塗工部の集電体をまとめて、アルミニウム箔短冊(幅 $5\text{mm}$ 、長さ $30\text{mm}$ 、厚さ $100\mu\text{m}$ )のリード端子と一緒に超音波溶接した。

【0032】(2)電極間のイオン移動媒体として、別の形態を用いて電極積層体を作成した。まず、エチレンカーボネートと $\gamma$ -ブチロラクトンを1:2の体積比率で混合し、テトラフルオロホウ酸リチウムを $1\text{mol}/\text{リットル}$ になるように溶解させた。この溶媒にポリアクリロニトリルが $15\text{mol}\%$ となるように、ポリアクリロニトリル粉末(平均分子量 $150000$ )を加え、 $100^\circ\text{C}$ に昇温し、約30分間加熱攪拌して、粘性の高い溶液を作成した。これを放冷することによってゲル状の電解質を得た。次に、電極積層体の作成(1)と同サイ



ズの正極板、負極板にゲル状の電解質を塗布した後、ずれないように複数枚を重ね合わせ、(1)と同様な電極積層体を作成した。さらに、この電極積層体の負極活物質層未塗工部の集電体をまとめて、銅箔短冊(幅5mm、長さ30mm、厚さ150 $\mu$ m)のリード端子と一緒に超音波溶接し、同様に正極活物質層未塗工部の集電体をまとめて、アルミニウム箔短冊(幅5mm、長さ30mm、厚さ150 $\mu$ m)のリード端子と一緒に超音波溶接した。

【0033】〈外装体の作成〉外装体として、延伸ナイロンフィルム(厚さ15 $\mu$ m)、アルミニウム箔(厚さ20 $\mu$ m)、ポリプロピレンフィルム(厚さ40 $\mu$ m)を順次ラミネート積層して積層フィルム(X)を作成した。また、上記ポリプロピレンフィルムの代わりに酸変性ポリプロピレンフィルムあるいはアイオノマー樹脂フィルムを使ったこと以外は積層フィルム(X)と同様にして、積層フィルム(Y)と積層フィルム(Z)を作成した。

【0034】これら積層フィルム(X)～(Z)から、幅120mm、長さ240mmの長方形状片を切り出し、ポリプロピレン層、酸変性ポリプロピレン層あるい

はアイオノマー樹脂層が内側になるように長さ方向の中央部を折り曲げて、幅120mm、長さ120mmの2枚重ね積層フィルム片を作成した。そして得られたフィルム片の長さ方向の一边を5mm幅でヒートシーラー(180℃)にて熱シールし、幅と長さ方向に一ヶ所ずつ開いている外装体を作成した。

【0035】〈シール材の作成〉リード端子のシール材として、次のような物を用意した。まず、エチレンビニルアルコール樹脂フィルム(膜厚30 $\mu$ m)と酸変性ポリプロピレンフィルム(膜厚30 $\mu$ m)をドライラミネートして2層構成のシール材(A)を作成した。次に、酸変性オレフィン系樹脂には、酸変性ポリプロピレン〔アドマーQF500、三井化学社製〕を、アイオノマー樹脂には〔ハイミラン1650、三井デュボンポリケミカル社製〕を使用して、所定の混合比でTダイ40mm押出し機にて200℃で熔融混練し、各々60 $\mu$ m厚さのフィルムを作成して、表1に示すようにシール材(B)～シール材(E)とした。

【0036】

【表1】

	混合比(重量%)	
	酸変性ポリプロピレン樹脂	アイオノマー樹脂
シール材(B)	95%	5%
シール材(C)	50%	50%
シール材(D)	15%	85%
シール材(E)	5%	95%

【0037】

【実施例1】上記〈外装体の作成〉の項で用意された積層フィルム(Y)の外装体の内部に、上記〈電極積層体の作成〉の項で得た電極積層体を、幅5mmの正極、負極それぞれの短冊状リード端子が外装体のまだシールしていない幅にあたる辺より外部に出るように挿入し、リード端子と外装体間のシール部に、エチレンビニルアルコール樹脂フィルム(膜厚30 $\mu$ m)を、シール材の長さ方向が2mmほど外装体より出るように配置して、その上からリード端子のシール材被覆部を外装体と一緒に5mm幅、200℃で熱シールした。ここでまず、正極・負極のリード端子間の絶縁抵抗値を測定し、この絶縁抵抗値が20M $\Omega$ 以上あったものだけを合格と判断した。電極積層体を挿入した外装体のシールしていない残る一边から、電解液を20g注入した後、減圧して真空中で電解液の含浸を充分に行い、その後炭酸ガスを導入してから外装体の内側どうしを5mm幅のヒートシーラー(180℃)にて熱シールし、リチウムイオン二次電池を20個作成した。

【0038】なお電解液としては、エチレンカーボネートと $\gamma$ -ブチロラクトンを1:2の体積比率で混合し、

テトラフルオロホウ酸リチウムを1m $\phi$ 1/リットルになるように溶解したものを使用した。このようにして作製した電池を以下の条件で評価した。電池重量を測定した後に、電池を25℃雰囲気下に置いて1.7Aの電流値で電池電圧4.2Vまで充電し、さらに4.2Vを保持するようにして電流値を1.7Aから絞りを始めるという方法で、合計6時間電池作製後の最初の充電を行った。そして、25℃雰囲気下で2週間放置した後、電池重量を測定し、さらに85℃雰囲気下に置いて1週間放置した後に、もう一度電池重量を測定した。

【0039】

【実施例2】外装体用の積層フィルムとして、酸変性ポリプロピレンフィルムの代わりにポリプロピレンフィルムを用いた、積層フィルム(X)を使用した。また、シール材として、エチレンビニルアルコール樹脂フィルム(膜厚30 $\mu$ m)と酸変性ポリプロピレンフィルム(膜厚30 $\mu$ m)の2層からなるシール材(A)(膜厚60 $\mu$ m、幅10mm、長さ10mm)を切り出して使用した。上記以外の条件は実施例1と同様にして、シール材(A)のエチレンビニルアルコール樹脂層がリード端子側に、酸変性ポリプロピレン層が外装体側になるように

被覆させ160℃で熱シールして、20個の電池を作成した。その後、作成した電池を実施例1と同様に評価した。

【0040】

【実施例3】エチレンビニルアルコール樹脂フィルムと酸変性ポリプロピレンフィルムの2層からなるシール材(A)の代わりに、表1の組成物からなる単層フィルムのシール材(B)を使用した以外は、実施例2と同様に積層フィルム(X)の外装体を用いて20個の電池を作成した。その後、作成した電池を実施例1と同様に評価した。

【0041】

【実施例4】エチレンビニルアルコール樹脂フィルムと酸変性ポリプロピレンフィルムの2層からなるシール材(A)の代わりに、表1の組成物からなる単層フィルムのシール材(C)を使用した以外は、実施例2と同様に積層フィルム(X)の外装体を用いて20個の電池を作成した。その後、作成した電池を実施例1と同様に評価した。

【0042】

【実施例5】エチレンビニルアルコール樹脂フィルムと酸変性ポリプロピレンフィルムの2層からなるシール材(A)の代わりに、表1の組成物からなる単層フィルムのシール材(D)を使用した以外は、実施例2と同様に積層フィルム(X)の外装体を用いて20個の電池を作成した。その後、作成した電池を実施例1と同様に評価した。

【0043】

【実施例6】〔電極積層体〕作成法(2)で作成したゲル状電解質を用いた電極積層体を使用したこと以外は、実施例2と同様にリチウムイオン二次電池を20個作成した。その後、作成した電池を実施例1と同様に評価した。

【0044】

【比較例1】エチレンビニルアルコール樹脂フィルムと酸変性ポリプロピレンフィルムの2層からなるシール材(A)の代わりに、表1の組成物からなる単層フィルムのシール材(E)を使用した以外は、実施例2と同様に積層フィルム(X)の外装体を用いて20個の電池を作成した。その後、作成した電池を実施例1と同様に評価した。

【0045】

【比較例2】エチレンビニルアルコール樹脂フィルムと酸変性ポリプロピレンフィルムの2層からなるシール材(A)の代わりに、酸変性ポリプロピレンの単層フィルムを使用した以外は、実施例2と同様に積層フィルム(X)の外装体を用いて20個の電池を作成した。その後、作成した電池を実施例1と同様に評価した。

【0046】

【比較例3】エチレンビニルアルコール樹脂フィルムと酸変性ポリプロピレンフィルムの2層からなるシール材(A)の代わりに、アイオノマー樹脂フィルムを使用した以外は、実施例2と同様に積層フィルム(X)の外装体を用いて20個の電池を作成した。その後、作成した電池を実施例1と同様に評価した。

【0047】

【比較例4】エチレンビニルアルコール樹脂フィルムと酸変性ポリプロピレンフィルムの2層からなるシール材(A)の代わりにアイオノマー樹脂フィルムを、またポリプロピレンフィルムの代わりにアイオノマー樹脂フィルムを用いた外装体用積層フィルム(Z)を使用した以外は、実施例2と同様に20個の電池を作成した。その後、作成した電池を実施例1と同様に評価した。

【0048】

【表2】

	シール材の 樹脂成分 ／ 外装体積層フィルムの種類	電池作成時の 平均電池重量	25℃雰囲気 2週間放置の 評価前後で 変化した 平均電池重量	85℃雰囲気 1週間放置の 評価前後で 変化した 平均電池重量
実施例1	エチレンビニル アルコール樹脂 ／ 積層フィルム (Y) シール材 (A)	79.5 g	0.0 g	-0.2 g
実施例2	／ 積層フィルム (X) シール材 (B)	79.7 g	0.0 g	0.0 g
実施例3	／ 積層フィルム (X) シール材 (C)	80.1 g	0.0 g	0.0 g
実施例4	／ 積層フィルム (X) シール材 (D)	79.8 g	0.0 g	0.0 g
実施例5	／ 積層フィルム (X) シール材 (A)	80.2 g	0.0 g	-0.1 g
実施例6	／ 積層フィルム (X)	79.5 g	0.0 g	0.0 g

【0049】

【表3】

	シール材の 樹脂成分 ／ 外装体積層フィルムの種類	電池作成時の 平均電池重量	25℃雰囲気 2週間放置の 評価前後で 変化した 平均電池重量	85℃雰囲気 1週間放置の 評価前後で 変化した 平均電池重量
比較例1	シール材 (E) ／ 積層フィルム (X)	79.8 g	-0.1 g	-0.7 g
比較例2	酸変成ポリ プロピレン ／ 積層フィルム (X)	79.7 g	-0.2 g	-0.3 g
比較例3	アイオノマー 樹脂 ／ 積層フィルム (X)	79.6 g	-0.4 g	-1.1 g
比較例4	アイオノマー 樹脂 ／ 積層フィルム (Z)	80.1 g	-0.0 g	-0.6 g

【0050】表2、表3は、それぞれ上記実施例、比較例の評価結果を示したものである。評価の結果、本発明の実施例の電池は、25℃、85℃のいずれの温度における長期保存においても、十分な密閉性を有している事が分かった。しかしながら、アイオノマー樹脂を主体にしたシール材は金属リード端子との接着は良いものの、ポリプロピレンの外装体の熱融着性樹脂層との接着に難があり、特に高温の保存に弱い。また酸変性ポリプロピレンをシール材に用いると、ポリプロピレンの外装体の熱融着性樹脂層との接着は改善されるが、金属リード端子との接着が不充分であった。

【0051】

【発明の効果】本発明によれば、金属箔と熱融着性樹脂層からなる積層フィルムを外装体に用いた軽量・薄肉の電池において、リード端子と外装体シール部の剥がれが生じることなく、特に高温保存下での密閉安定性に優れ、電池の信頼性・安定性を大幅に向上させる事ができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例2における、正極リード端子シール部分の熱シール前の断面である。

【図2】本発明の実施例3～5における、正極リード端子シール部分の熱シール前の断面である。

【図3】本発明の実施例1～5における電池の透視図で

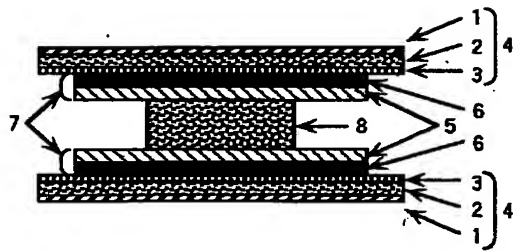
ある。

【符号の説明】

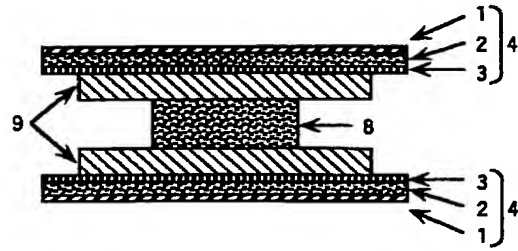
- 1 延伸ナイロンフィルム
- 2 アルミニウム箔
- 3 ポリプロピレンフィルム
- 4 積層フィルム(X)

- 5 エチレンビニルアルコール樹脂フィルム
- 6 酸変性ポリプロピレンフィルム
- 7 シール材(A)
- 8 正極リード端子
- 9 シール材(B)～シール材(E)

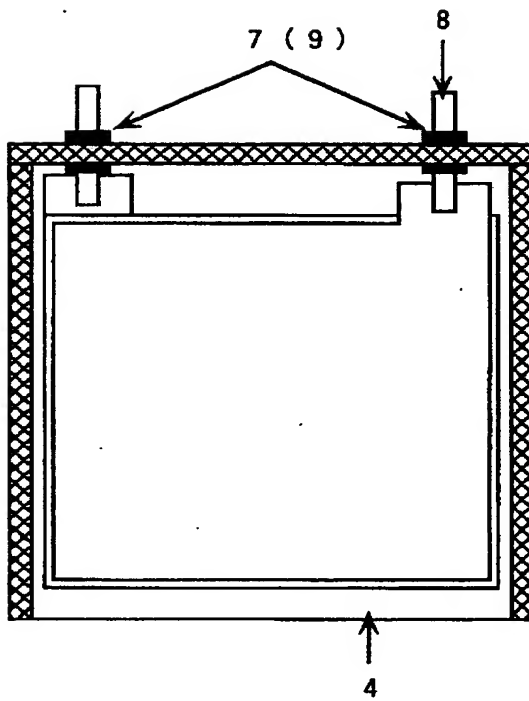
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H011 AA02 AA17 CC02 CC06 CC10  
DD13 EE04 FF04 GG08 GG09  
HH02 HH11 KK02  
5H029 AJ15 AK03 AL07 AM00 AM03  
AM05 AM07 AM16 BJ04 BJ12  
DJ03 DJ05 EJ01 EJ14 HJ02

**THIS PAGE BLANK (USPT**